

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-26506

(P2000-26506A)

(43)公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	デマコード ⁸ (参考)
C 0 8 F 2/00		C 0 8 F 2/00	A 4 J 0 0 4
	2/16		4 J 0 1 1
C 0 9 D 5/02		C 0 9 D 5/02	4 J 0 3 8
	157/00		4 J 0 4 0
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-196860

(22)出願日 平成10年7月13日 (1998.7.13)

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 塩沢 公英

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 湯山 傑夫

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エチレン性不飽和単量体の重合方法及びその利用

(57)【要約】

【課題】 本発明は、粘着剤組成物や塗料組成物の臭気等の原因となる未反応単量体を、塗膜の諸物性に影響を及ぼすことなく、除去する簡単な方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 ラジカル重合可能なエチレン性単量体を水媒体内で重合する方法であって、未反応の単量体が少なくとも20,000ppm以下になった後、重合に供すべき前記単量体100重量部に対して、10⁻⁴~10⁻¹重量部の遷移金属の塩、0.005~0.03重量部の還元剤、及び前記還元剤に対して化学量論的に当量のレドックス反応し得る酸化剤を添加することを特徴とするエチレン性不飽和単量体の重合方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラジカル重合可能なエチレン性不飽和単量体を水性媒体内で重合する方法であって、未反応の単量体が少なくとも20,000ppm以下になった後、重合に供すべき前記単量体100重量部に対して、10⁻⁴～10⁻¹重量部の遷移金属の塩、0.005～0.03重量部の還元剤、及び前記還元剤に対して化学量論的に当量のレドックス反応し得る酸化剤を添加することを特徴とするエチレン性不飽和単量体の重合方法。

【請求項2】 ラジカル重合可能なエチレン性不飽和単量体の全量若しくは一部を、重合槽中の水性媒体内に添加しながら、添加された前記単量体を重合する方法であって、重合に供すべき前記単量体の全量を前記重合槽に添加し少なくとも30分経過した後に、重合に供した前記単量体100重量部に対して、10⁻⁴～10⁻¹重量部の遷移金属の塩、0.005～0.03重量部の還元剤、及び前記還元剤に対して化学量論的に当量のレドックス反応し得る重合開始剤を添加することを特徴とするエチレン性不飽和単量体の重合方法。

【請求項3】 請求項1又は2記載の重合方法によって得られる重合体の水性分散体。

【請求項4】 請求項1又は2記載の重合方法によって得られる重合体の水溶液。

【請求項5】 請求項3記載の水性分散体を用いてなる水性粘着剤組成物。

【請求項6】 請求項4記載の水溶液を用いてなる水性粘着剤組成物。

【請求項7】 請求項3記載の水性分散体を用いてなる水性塗料組成物。

【請求項8】 請求項4記載の水溶液を用いてなる水性塗料組成物。

【請求項9】 請求項5又は6記載の水性粘着剤組成物を用いてなる粘着剤シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、粘着シート、粘着テープなどに使用される粘着剤組成物または建材用塗料、プラスチック用被覆剤等の非熱硬化の塗料の原料となるエチレン性不飽和単量体の重合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、水性媒体内中におけるエチレン性不飽和単量体を原料とする水性樹脂の合成において、セミバッチ式の重合のでも場合でも全量滴下式の重合の場合でも全単量体が重合槽に投入された後には、多量の未反応単量体が未だ残存しており、これを消失せしめるために、種々の方法で未反応の単量体を重合等して除去する必要がある。以下未反応の単量体を除去する工程を熟成反応と称する。例えば、過硫酸塩、アゾ系塩類等の水溶性の重合開始剤を全単量体投入後、少量添加して未反応の単量体を重合させることができる。また、酸化剤／

還元剤の組み合わせからなるレドックス触媒は誘導期が殆ど無く反応温度が低いので、過硫酸塩等と同様に熟成反応に用いられる。還元剤としては、ロンガリット（ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート二水塩）等の有機塩が最も良く使用されているが、これらは塗膜の耐水性劣化（耐水白化・耐水接着力）、臭気発生等の主たる原因となる。

【0003】 アクリル系重合反応の未反応単量体の除去方法としては、特公昭60-43847号、特公昭54

10 -28187号、特開昭60-144303号等が挙げられる。例えば特公昭60-43847号に記載の方法は多段階の重合反応後の後、有機過酸化物、例えばt-ブチルハイドロパーオキサイドとL-アスコルビン酸とからなるレドックス触媒を重合に供する単量体に対して各々0.03～2.0%の割合で添加しているが、上記の触媒種・量では塗膜の耐水劣化・黄変性等の影響が残る。

【0004】 特公昭54-28187号公報には、約0.15～2重量%の特定の二級アミンを添加し、未重合の残留アルキルアクリレートを係る二級アミンと反応させることにより臭気を減少させる方法が記載されている。

しかし、上記二級アミンのうち一部が反応せずに塗膜中に残存した場合、塗膜の耐水性が劣り塗膜が白化したり、塗膜の接着強度が劣ることがある。

【0005】 特開昭60-144303号公報においては、水を媒体としたビニル単量体の懸濁重合において、その重合終了後重合系に気体を導入・通過させることにより、未反応残留単量体を捕捉して消失せしめる製造法について記載されているが、特殊な条件下で（目的重合体のTgより約30℃低い温度以上で）重合系に気体を導入・通過させる方法であり、起泡のための特殊な装置を必要とするものもあり、この未反応単量体を含む気体を回収する等の煩雑さも残る。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、粘着剤組成物や塗料組成物の臭気等の原因となる未反応単量体を、塗膜の諸物性に影響を及ぼすことなく、除去する簡便な方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 第1の発明は、ラジカル重合可能なエチレン性単量体を水媒体内で重合する方法であって、未反応の単量体が少なくとも20,000ppm以下になった後、重合に供すべき前記単量体100重量部に対して、10⁻⁴～10⁻¹重量部の遷移金属の塩、0.005～0.03重量部の還元剤、及び前記還元剤に対して化学量論的に当量のレドックス反応し得る酸化剤を添加することを特徴とするエチレン性不飽和単量体の重合方法である。

【0008】 第2の発明は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和単量体の全量若しくは一部を、重合槽中の水

性媒体内に添加しながら、添加された前記単量体を重合する方法であって、重合に供すべき前記単量体の全量を前記重合槽に添加し少なくとも30分経過した後に、重合に供した前記単量体100重量部に対して、 10^{-4} ～ 10^{-1} 重量部の遷移金属の塩、0.005～0.03重量部の還元剤、及び前記還元剤に対して化学量論的に当量のレドックス反応し得る重合開始剤を添加することを特徴とするエチレン性不飽和単量体の重合方法である。

【0009】第3の発明は、第1又は第2の発明記載の重合方法によって得られる重合体の水性分散体である。

【0010】第4の発明は、第1又は第2の発明記載の重合方法によって得られる重合体の水溶液である。

【0011】第5の発明は、第3の発明記載の水性分散体を用いてなる水性粘着剤組成物であり、第6の発明は、第4の発明記載の水溶液を用いてなる水性粘着剤組成物である。

【0012】第7の発明は、第3の発明記載の水性分散体を用いてなる水性塗料組成物であり、第8の発明は、第4の発明記載の水溶液を用いてなる水性塗料組成物である。

【0013】第9の発明は、第5又は6の発明記載の水性粘着剤組成物を用いてなる粘着剤シートである。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明では、遷移金属の塩を後述するレドックス反応し得る重合開始剤と併用することによって、より少量のレッドクス反応し得る重合開始剤で未反応の単量体を効率的に重合することができる。用いられる遷移金属の塩は、銅、鉄、コバルト、ニッケル、チタン、チタン、セリウム、モリブデン、銀等の2価または3価のイオンが挙げられるが、具体的には硫酸第二銅、塩化第二銅、硫酸第二鉄、塩化第二鉄等が用いられる。添加量は単量体100部に対して 10^{-4} ～ 10^{-1} 重量部、塗膜の着色性その他の物性を考慮すると 5×10^{-4} ～ 10^{-2} 重量部が望ましい。

【0015】同時に用いるレドックス触媒としては、t-ブチルハイドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどの有機過酸化物とロンガリット、メタ重亜硫酸ナトリウムなどの還元剤との組み合わせ、または過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムとロンガリット、チオ硫酸ナトリウムなどの組み合わせ、過酸化水素水とアスコルビン酸の組み合わせ等が用いられる。単量体100部に対して還元剤を0.005～0.03重量部、化学量論的に還元剤と当量ないし数分の1当量の微量の酸化剤を添加することによって未反応の単量体を重合することができ、単量体由来の臭気は無くなる。またレドックス触媒の内、還元剤は硫黄由来の臭気を発するものが多いが、上記の添加量の範囲であれば、重合体の水性分散体や水性溶液には還元剤由来の臭気は殆ど感じられない。

【0016】本発明に使用するラジカル重合可能なエチレン性不飽和単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル等の直鎖または分岐脂肪族アルコールのアクリル酸エステル及び対応するメタクリル酸エステル等が挙げられる。

【0017】上記のアクリル酸エステル若しくはメタクリル酸エステルと共に重合可能な重合性不飽和カルボン酸としてアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸が挙げられる。

【0018】同様に上記のアクリル酸エステル若しくはメタクリル酸エステルと共に重合可能な極性官能基含有ビニル系モノマーとしてヒドロキシル基、メチロール基、アミノ基、アミド基、グリシジル基、磷酸基、スルホン酸基、エチレンイミン基及びイソシアネート基等を有するもので、具体例として(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、ポリエチレングリコールアクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、モノ-(2-ヒドロキシエチル- α -クロロアクリレート)アシッドホスフェート、ビニルイソシアネート等、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メチルアミノエチルアクリレート、N-トリブチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルピロリドン、スルホキシルエチルメタクリル酸ソーダ、ビニルスルホン酸ソーダ等が挙げられる。

【0019】上記モノマー成分以外にビニルエステル、ビニルピリジン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ブタジエン、クロロブレン等も共重合に供することができる。

【0020】水性媒体内における重合反応としては、乳化重合、水溶液重合、分散重合等いずれであってもよい。エチレン性不飽和単量体を乳化重合にて重合する場合、適宜の界面活性剤または場合によっては水溶性保護コロイドが用いられる。

【0021】界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤及び両性界面活性剤等、各種組み合わせて使用することができ、使用量としては単量体100重量部に対して0.1～1重量部使用することが好ましい。ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンフェニルエーテル類、ソルビタン高級脂肪酸エステル類、グリセリン高級脂肪酸エステル類等が挙げられる。アニオン系界面活性剤としては、高級脂肪酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキ

シェチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルスルホコハク酸エステル塩等が挙げられる。カチオン系界面活性剤としては、アルキルアミン塩類、アルキル第4級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン類等が挙げられる。両性界面活性剤としては、アミノ酸等が挙げられる。

【0022】水溶性保護コロイドとしては、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、デンプン・水飴などの天然多糖類などが挙げられ、使用量としては単量体に対して0~30重量%添加される。

【0023】分散重合は、重合開始時には水溶液の形状で重合が進むとともに粒子が析出する重合方法であり、エチレン性不飽和単量体を係る分散重合で重合する場合は、単量体100重量部に対して、前述の重合性不飽和カルボン酸と極性官能基含有ビニル系モノマーとの初期オリゴマー、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等を分散安定剤として0~10重量部使用することができる。分散重合における分散媒としては、水とアルコールとの混合溶液が挙げられ、上記の重合性不飽和カルボン酸と極性官能基含有ビニルモノマーとの組成比により異なるが、アルコールの含有率は混合液中10%以下が好ましい。

【0024】重合反応を開始するに当たっては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩またはアゾビス系カチオン塩または水酸基付加物等の水溶性の熱分解型開始剤を用いることができ、また開始反応そのものにもレドックス開始剤を用いることができる。

【0025】本発明の重合方法によって得られる重合体は、加熱乾燥、非加熱を問わず粘着剤、接着剤、塗料等のベース樹脂に応用でき、水などの溶媒若しくは分散媒を蒸発させ、熱硬化することなく膜を形成する分野・用途に好適に使用できる。

【0026】

【実施例】次に実施例により本発明を説明する。例中、部とは重量部を、%とは重量%を表す。

合成例1

メタクリル酸メチル18部、アクリル酸2エチルヘキシル80部、アクリル酸2部をアミオン性乳化剤1部、ノニオン性乳化剤1部、イオン交換水43部とともに乳化して滴下ロートに仕込む。攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた重合槽に、イオン交換水62部を仕込み窒素ガスで飽和させて攪拌し、反応系を80℃に昇温し、5%過硫酸アンモニウム水溶液1.2部を添加して、5分後に予め乳化した上記滴下ロートのエマルションを滴下して反応を開始すると共に、これと平行して5%過硫酸アンモニウム水溶液3.6部を3時間かけて滴下し、エマルション滴下終了30分後に反応系の温度を60℃にした。エチレン性不飽和単量体合計100部に対して0.1%硫酸第二銅(五水和物)水溶液2部

を最初に添加し、次いでレドックス触媒(0.5%t-ブチルハイドロオキサイド水溶液2.8部及び0.5%ロンガリット水溶液4部)を30分おきに3回に分けて添加した。さらに60℃で1時間熟成した後冷却して水性分散体を取り出した。

株式会社日科機製コールターカウンタN4で水性分散体の分散粒径を求めたところ平均粒径は350nmであった。得られた水性分散体の臭気、残留単量体量、着色状態等を下記方法により評価し、その結果を表2に示す。

【0027】(1)臭気判定

水性分散体の臭気を直接嗅いで評価した。

○:全く匂わない

△:単量体の臭気は無いが触媒由来の臭気を感じる

×:単量体の臭気が残る

【0028】(2)各水性分散体中の残留単量体量

ガスクロマトグラフィーで熟成前後の各水性分散体中の残留単量体量を求めた。

ガスクロマトグラフ測定条件:島津GC-14B、G-100(カラム)、50℃-6分保持後150℃へ昇温(5℃/分)、注入口温度190℃、サンプル1g/MIBK350ppm/THF希釈10ml、注入量1μl。

【0029】(3)着色目視

合成例、比較例より得られた水性分散体を容量140ccのガラス瓶に注ぎ入れ、明るい蛍光灯の下でNSグロス紙を背景にして、着色の度合を評価した。目視による着色の評価を以下に示す。

○:熟成反応前のエマルションと全く同じ色調である。

△:遷移金属由来の色を感じる。

×:変色する。

【0030】合成例2~4、比較合成例1~4

合成例1と同様の方法で、エチレン性不飽和単量体、レドックス触媒、遷移金属の塩の種類と量を表1に示すように変えて夫々水性分散体を得た。実施例1と同様に得られた水性分散体の平均粒径を求めたところ、いずれも300~800nmの範囲にあった。また、得られた水性分散体の臭気、残留単量体量、着色状態等を実施例1と同様にして評価した。その結果を表2に示す。

【0031】実施例1~4、比較例1~4

各合成例、比較合成例で得られた水性分散体の固形分200gに対して消泡剤1g、防腐剤0.1gを添加し、ホモミキサで3000~5000rpmで3分攪拌後、2.5%アンモニア水でpHを7.5~8.5に調整しながら、増粘剤0.7~1.5g添加してホモミキサで同様に攪拌しながら粘度を3500~4500cps(BL型粘度系、#4ロータ・60rpm)に調整し、粘着剤を得た。尚、実施例4は合成例1により水性分散体と合成例4により水性分散体とを固形分比率8:2となるように混合し、この混合後の水性分散体の固形分200重量部に上述の消泡剤等を添加した。得られた各粘着剤

をコンマコータで市販の離型紙に乾燥膜厚1.5~2.0 g/m²となるように塗工し、ボディーオーブン中を90°C~30秒で通過せしめ分散媒を除去した後に、ポリプロピレンのフィルム（膜厚2.0 μm）を圧着し、粘着剤シートを作成し、耐水白化試験に供した。

【0032】（4）耐水白化試験

上記で得られた粘着剤シートから離型紙を剥がして、塗工ポリプロピレンフィルムの粘着面とアルミ蒸着PETフィルム（厚さ5.0 μm）とを圧着したラミネートフィルムを作成する。このラミネートフィルムを10.0 mm × 2.5 mmの短冊状に切り出し、60°Cの温水中で48時間浸漬し白化の具合を見る。白化の目視による判定を

表1

以下に示す。

○：全く透明である。

△：青味がある。

×：塗膜が半透明から不透明で、白化している。

目視による白化の判定直後に、多光源分光測色計（スガ試験機株式会社製、M S C - 1型）を用いて反射法により測色し、L*（黒から白の呈色状態）によって試料の白化状態を評価する。尚、L* = 10.6では白化が肉眼では全く判別できない状態であり、この値を判断基準とする。

【0033】

【表1】

原 料 名	合 成 例				比 较 合 成 例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
ポリ性不飽和单量体								
メタクリル	18	18	18	93	18	18	18	18
アクリル酸ヒドロキシル	80	80	80		80	80	80	80
アクリル酸ヒドロキシル								
アクリル酸 i-ブチル				5				
アクリル酸	2	2	2		2	2	2	2
界面活性剤								
アオキ性乳化剤	1	1	1	3	1	1	1	1
ノオキ性乳化剤	1	1	1	3	1	1	1	1
重合開始剤								
過酸化アンモニウム	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
助成活性剤/促進剤								
硝酸第二銅	20		20	20	0.5		200	
塩化第二鉄		10						
t-ブチルイソトコジオキサイド	0.014	0.014			0.014	0.014	0.14	0.14
ロンガリット	0.020	0.020			0.020	0.020	0.20	0.020
過酸化アンモニウム			0.035					
メタクリル酸ヒドロキシル			0.012					
L-アロヒ酸							0.27	

表中の数字は单量体100部に対する部数、硝酸第二銅、塩化第二鉄は单量体に対するppmで表す。

(1 ppm = 单量体100部に対して10⁻⁴重量部、200 ppm = 单量体100部に対して2×10⁻²重量部)

【0034】

40 【表2】

表2

	(1) 気 熱成前→熱成後	(2) 未反応单量体量		(3) 着色 目視	(4) 耐 水白化	
		熱成前	熱成後		実施例1	○ 10.58
合 成 例	○	11500ppm	120ppm	○	実施例2	○ 10.62
	○	12300ppm	110ppm	○	実施例3	○ 11.93
	○	13400ppm	210ppm	○	実施例4	○ 10.88
	○	8900ppm	90ppm	○		
比 較 合 成 例	×	11300ppm	1330ppm	○	比較例1	△ 19.72
	△	9800ppm	170ppm	○	比較例2	△ 15.60
	○	11100ppm	検出せず	△	比較例3	○ 10.54
	○	11700ppm	190ppm	×	比較例4	○ 9.88

実施例4は合成例1による初期と合成例4による初期を固形分率で8:2で混合した。

【0035】

【発明の効果】水媒体内重合反応(特に乳化重合)の熟成反応において、適量の遷移金属の塩をレドックス反応し得る酸化剤及び還元剤と併用することによって、遷移金属の塩が、失活した酸化剤・還元剤のイオンをまた活性化して、ラジカル発生の促進剤として機能し、残存し

た未反応单量体の重合に従来必要とされた酸化剤・還元剤を約10分の1程度にまで減少できるようになる。その結果、得られる水性分散体中の還元剤の含有量が非常に少なくなるので、特に非熱硬化系の耐水性の優れた塗膜を供することができるようになった。

フロントページの続き

(51) Int.C1.⁷

C 0 9 J 157/00

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 J 157/00

F ターム(参考) 4J004 AA10 AB01 CC02 EA01
 4J011 AA02 BB01 BB11 HA02 HB22
 JB09 JB22 JB26 KB09 KB22
 KB29
 4J038 CG141 CH031 CJ041 CJ031
 CJ101 CJ131 CJ141 CJ161
 CJ201 CJ251 MA08 MA09
 MA10 NA27
 4J040 DF041 DF051 HA126 JA02
 JA03 KA23 LA11 PA23

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-026506

(43)Date of publication of application : 25.01.2000

(51)Int.Cl.

C08F 2/00
C08F 2/16
C09D 5/02
C09D157/00
C09J 7/02
C09J157/00

(21)Application number : 10-196860

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 13.07.1998

(72)Inventor : SHIOZAWA KIMIHIDE
YUYAMA TOSHIO

(54) POLYMERIZATION OF ETHYLENICALLY UNSATURATED MONOMER AND ITS UTILIZATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a simple method for removing unreacted monomers causing bad odor, etc., of a tacky agent composition or a coating material composition without affecting to various properties of a coating film.

SOLUTION: The method for polymerizing an ethylenically unsaturated monomer is performed by adding 10-4-10-1 pt.wt. of a salt of a transition metal, 0.005-0.03 pt.wt. of a reducing agent and stoichiometrically equivalent amount, based on the reducing agent, of an oxidizing agent capable of performing a redox reaction to 100 pts.wt. of a monomer to be subjected to the polymerization after an unsaturated monomer reduces to \leq 20,000 ppm in a method for polymerizing a radical-polymerizable ethylenic monomer in an aqueous medium.

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] As opposed to said monomer 100 weight section which is the method of polymerizing within an aquosity medium, and should present a polymerization with an ethylenic unsaturated monomer in which a radical polymerization is possible after an unreacted monomer is set to at least 20 and 000 ppm or less, A polymerization method of an ethylenic unsaturated monomer adding a salt of a transition metal of $10^{-4} - 10^{-1}$ weight section, a reducing agent of 0.005 to 0.03 weight section, and an oxidizer in which the equivalent can carry out a redox reaction stoichiometrically to said reducing agent.

[Claim 2] The whole quantity or a part in which a radical polymerization is possible of ethylenic unsaturated monomer, adding in an aquosity medium in a polymerization tank. As opposed to said monomer 100 weight section with which was the method of polymerizing said added monomer, and a polymerization was presented after it added the whole quantity of said monomer with which a polymerization should be presented to said polymerization tank and 30 minutes passed at least, A polymerization method of an ethylenic unsaturated monomer adding a polymerization initiator in which the equivalent can carry out a redox reaction stoichiometrically to a salt of a transition metal of $10^{-4} - 10^{-1}$ weight section, a reducing agent of 0.005 to 0.03 weight section, and said reducing agent.

[Claim 3] Aqueous dispersion of a polymer obtained by the polymerization method according to claim 1 or 2.

[Claim 4] Solution of a polymer obtained by the polymerization method according to claim 1 or 2.

[Claim 5] An aqueous adhesive composition which uses the aqueous dispersion according to claim 3.

[Claim 6] An aqueous adhesive composition which uses the solution according to claim 4.

[Claim 7] A distemper constituent which uses the aqueous dispersion according to claim 3.

[Claim 8] A distemper constituent which uses the solution according to claim 4.

[Claim 9] An adhesive sheet which uses the aqueous adhesive composition according to claim 5 or 6.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the polymerization method of the ethylenic unsaturated monomer used as the raw material of the paint of non-heat curing, such as coating for a pressure sensitive adhesive composition or the paint for building materials, and plastics used for a pressure sensitive adhesive sheet, adhesive tape, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, in composition of the aqueous resin which uses the ethylenic unsaturated monomer in the inside of an aquosity medium as a raw material, after a total monomer is supplied to a polymerization tank also that of a polymerization of a semi batch type, a case, or in the case of the polymerization of a whole-quantity dropping type, a lot of unreacted monomers still remain.

In order to disappear and to close this, it polymerizes and it is necessary to remove an unreacted monomer

by various methods.

The process of removing an unreacted monomer below is called an aging reaction. For example, water-soluble polymerization initiators, such as persulfate and azo salts, can be added in small quantities after a total monomer injection, and an unreacted monomer can be polymerized. By the redox catalyst which consists of combination of an oxidizer/reducing agent almost not having an induction period, since reaction temperature is low, it is used for an aging reaction like persulfate etc. Although the organic salt of a Rongalite (sodium-formaldehyde-sulfoxylate 2 monohydrate) etc. is best used as a reducing agent, these become main causes, such as waterproof degradation (a waterproof white blush mark and water resistant adhesion) of a coat and odor emission.

[0003]As a removing method of the unreacted monomer of an acrylic polymerization reaction, JP,60-43847,B, JP,54-28187,B, JP,60-144303,A, etc. are mentioned. For example, although the method given in JP,60-43847,B is respectively added at a rate of 0.03 to 2.0% to the monomer which presents a polymerization with the redox catalyst which consists of organic peroxide, for example, t-butyl hydroperoxide, and L-ascorbic acid after after the polymerization reaction of a multi stage story, In the above-mentioned catalyst species and quantity, the influence of waterproof degradation, the xanthochroism, etc. of a coat remains.

[0004]In JP,54-28187,B, about 0.15 to 2% of the weight of the specific second class amine is added, and the method of decreasing a bad smell is indicated to it by making unpolymerized remains alkyl acrylate react to the starting second class amine. However, when it remains in a coat, without a part reacting among the above-mentioned second class amine, the water resisting property of a coat is inferior, a coat may milk or the adhesive strength of a coat may be inferior.

[0005]Although the manufacturing method which catches, disappears and closes an unreacted remains monomer by making the end postpolymerization system of a polymerization introduce and pass a gas in the suspension polymerization of the vinyl monomer through water in JP,60-144303,A is indicated, Under special conditions, it is the method of introducing and passing a gas, the special device for foam formation is also needed for a polymerization system (above a temperature lower about 30 ** than Tg of the purpose polymer), and the complicatedness of collecting the gases containing this unreacted monomer also remains.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]An object of this invention is to provide the simple method of removing the unreacted monomer used as causes, such as a bad smell of a pressure sensitive adhesive composition or a coating composition, without affecting the various physical properties of a coat.

[0007]

[Means for Solving the Problem]As opposed to said monomer 100 weight section with which the 1st invention is the method of polymerizing an ethylene nature monomer in which a radical polymerization is possible in a hyphydrogamy body, and a polymerization should be presented after an unreacted monomer is set to at least 20,000 ppm or less, It is a polymerization method of an ethylenic unsaturated monomer adding a salt of a transition metal of $10^{-4} - 10^{-1}$ weight section, a reducing agent of 0.005 to 0.03 weight section, and an oxidizer in which the equivalent can carry out a redox reaction stoichiometrically to said reducing agent.

[0008]The 2nd invention the whole quantity or a part in which a radical polymerization is possible of

ethylenic unsaturated monomer, adding in an aquosity medium in a polymerization tank. As opposed to said monomer 100 weight section with which was the method of polymerizing said added monomer, and a polymerization was presented after it added the whole quantity of said monomer with which a polymerization should be presented to said polymerization tank and 30 minutes passed at least, It is a polymerization method of an ethylenic unsaturated monomer adding a polymerization initiator in which the equivalent can carry out a redox reaction stoichiometrically to a salt of a transition metal of $10^{-4} - 10^{-1}$ weight section, a reducing agent of 0.005 to 0.03 weight section, and said reducing agent.

[0009]The 3rd invention is the aqueous dispersion of a polymer obtained by a polymerization method the 1st or 2nd given in an invention.

[0010]The 4th invention is solution of a polymer obtained by a polymerization method the 1st or 2nd given in an invention.

[0011]The 5th invention is an aqueous adhesive composition which uses aqueous dispersion 3rd given in an invention, and the 6th invention is an aqueous adhesive composition which uses solution 4th given in an invention.

[0012]The 7th invention is a distemper constituent which uses aqueous dispersion 3rd given in an invention, and the 8th invention is a distemper constituent which uses solution 4th given in an invention.

[0013]The 9th invention is an adhesive sheet which uses an aqueous adhesive composition of six the 5th or given in an invention.

[0014]

[Embodiment of the Invention]In this invention, an unreacted monomer can be efficiently polymerized more with a little polymerization initiators which can carry out a REDDOKUSU reaction by using together with the polymerization initiator which mentions the salt of a transition metal later and which can carry out a REDDOKUSU reaction. Although ion divalent [, such as copper, iron, cobalt, nickel, titanium, titanium, cerium molybdenum, and silver,] in the salt of the transition metal used or trivalent is mentioned, cupric sulfate, a cupric chloride, ferric sulfate, ferric chloride, etc. are specifically used. When the coloring nature and other physical properties of $10^{-4} - 10^{-1}$ weight section, and a coat are taken into consideration to 100 copies of monomers, $5 \times 10^{-4} - 10^{-2}$ weight section of an addition are desirable.

[0015]As a redox catalyst used simultaneously, t-butyl hydroperoxide, Organic peroxide and Rongalites, such as benzoyl peroxide and a cumene hydroperoxide, The combination of combination with reducing agents, such as sodium metabisulfite, or potassium persulfate, ammonium persulfate and a Rongalite, sodium subsulfite, etc., the combination of hydrogen peroxide solution and ascorbic acid, etc. are used. By adding a little oxidizers (a reducing agent, the equivalent, or 1/several Eq) for a reducing agent stoichiometrically 0.005 to 0.03 weight section to 100 copies of monomers, an unreacted monomer can be polymerized and the bad smell of monomer origin is lost. Although a reducing agent has many which emit the bad smell of sulfur origin among redox catalysts, if it is the range of the above-mentioned addition, most bad smells of reducing agent origin will not be sensed for the aqueous dispersion or the aqueous solution of a polymer.

[0016]As an ethylenic unsaturated monomer which is used for this invention and in which a radical polymerization is possible, Methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, acrylic acid hexyl, Acrylic ester, corresponding methacrylic acid ester, etc. of straight chains, such as acrylic acid octyl, 2-ethylhexyl acrylate, decyl acrylate, and acrylic acid dodecyl, or branching fatty alcohol are mentioned.

[0017]Acrylic acid, methacrylic acid, a maleic anhydride, maleic acid, itaconic acid, and crotonic acid are mentioned as the above-mentioned acrylic ester or methacrylic acid ester, and copolymerizable polymerization nature unsaturated carboxylic acid.

[0018]As the above-mentioned acrylic ester or methacrylic acid ester, and a copolymerizable polar-functional-groups content vinyl system monomer, similarly Hydroxyl, It is what has a methylol group, an amino group, an amide group, a glycidyl group, a phosphate group, a sulfonic group, an ethyleneimine group, an isocyanate group, etc., As an example (meta), 2-hydroxypropyl acrylate, acrylic acid (meta) 2-hydroxyethyl, Polyethylene-glycols acrylate, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, Mono-(2-hydroxyethyl alpha-chloro acrylate) acid phosphate, N-methylolacrylamide, such as a vinylisocyanate, N-methylolmethacrylamide, N-methylamino ethyl acrylate, N-tributyl aminoethyl acrylate, N and N-dimethylamino ethyl acrylate, N, and N-dimethylaminoethyl methacrylate, N,N-diethylamino ethyl methacrylate, acrylamide, methacrylamide, vinyl pyrrolidone, sulfo KISHIRU ethylmethacrylic acid soda, vinylsulfonic acid soda, etc. are mentioned.

[0019]Copolymerization can be presented with vinyl ester, vinylpyridine, vinyl acetate, vinyl propionate, styrene, acrylonitrile, a methacrylonitrile, butadiene, chloroprene, etc. in addition to the above-mentioned monomer component.

[0020]As a polymerization reaction in an aquosity medium, an emulsion polymerization, aqueous polymerization, a distributed polymerization, etc. may be any. When polymerizing an ethylenic unsaturated monomer in an emulsion polymerization, water-soluble protective colloid is used depending on a proper surface-active agent or case.

[0021]It is preferred to be able to use the Nonion system surface-active agent, an anionic system surface-active agent, a cation system surface-active agent, an ampholytic surface active agent, etc. as a surface-active agent, combining them in some numbers, and to carry out 0.1-10 weight-section use to monomer 100 weight section as the amount used. As an Nonion system surface-active agent, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene phenyl ether, sorbitan higher-fatty-acid ester species, glycerin higher-fatty-acid ester species, etc. are mentioned. As an anionic system surface-active agent, higher fatty acid salt, alkyl-sulfuric-acid ester salt, polyoxyethylene-alkyl-ether sulfuric ester salt, an alkyl sulfosuccinate salt, etc. are mentioned. As a cation system surface-active agent, alkylamine salts, alkyl quarternary ammonium salt, and polyoxyethylene alkylamine are mentioned. Amino acid etc. are mentioned as an ampholytic surface active agent.

[0022]As water-soluble protective colloid, natural polysaccharides, such as polyvinyl alcohol, a cellulosic, starch, a starch syrup, etc. are mentioned, and it is added zero to 30% of the weight to a monomer as the amount used.

[0023]While a polymerization progresses in the shape of solution at the time of a polymerization start, when polymerizing in the distributed polymerization which is a polymerization method with which particles deposit and is applied in an ethylenic unsaturated monomer, a distributed polymerization, To monomer 100 weight section, initial oligomer of the above-mentioned polymerization nature unsaturated carboxylic acid and a polar-functional-groups content vinyl system monomer, 0-10 weight-section use can be carried out by making a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, hydroxyethyl cellulose, a polyvinyl pyrrolidone, etc. into dispersion stabilizer. Although the mixed solution of water and alcohol is mentioned and it changes as carrier

fluid in a distributed polymerization with composition ratios of the above-mentioned polymerization nature unsaturated carboxylic acid and a polar-functional-groups content vinyl monomer, 10% or less of the content of alcohol is desirable among mixed liquor.

[0024] In starting a polymerization reaction, the water-soluble pyrolysis type initiator of persulfate, such as potassium persulfate and ammonium persulfate, azobis system cation salt, or a hydroxyl group addition can be used, and a redox initiator can be used for the initiation reaction itself.

[0025] The polymer obtained by the polymerization method of this invention can be applied to base resin, such as a binder, adhesives, and a paint, regardless of stoving and un-heating, evaporates a solvent or carrier fluid, such as water, and it can be used conveniently for the field and use which forms a film, without heat-hardening.

[0026]

[Example] Next, an example explains this invention. As for a part, % expresses weight % for a weight section among an example.

18 copies of synthetic example 1 methyl methacrylate, 80 copies of acrylic acid 2 ethylhexyl one, and two copies of acrylic acid are emulsified with one copy of anionic emulsifier, one copy of nonionic emulsifier, and 43 copies of ion exchange water, and it teaches a dropping funnel. You teach 62 copies of ion exchange water to the polymerization tank provided with the stirrer, the thermometer, the dropping funnel, and the dephlegmator, make it saturated with nitrogen gas, carry out temperature up of stirring sushi and the system of reaction to 80 **, and 1.2 copies of ammonium persulfate solution is added 5%, The emulsion of the above-mentioned dropping funnel emulsified beforehand was dropped 5 minutes afterward, the reaction was started, and in parallel with this, 3.6 copies of ammonium persulfate solution was dropped over 3 hours 5%, and the temperature of the system of reaction was 60 ** 30 minutes after the end of emulsion dropping. Two copies of cupric sulfate (five hydrates) solution was first added 0.1% to a total of 100 copies of ethylenic unsaturated monomers, and, subsequently the redox catalyst (2.8 copies of 0.5% t-butyl hydroxide solution and four copies of 0.5% Rongalite solution) was added in 3 steps every 30 minutes. It cooled, after ripening at 60 more ** for 1 hour, and aqueous dispersion was taken out. When asked for the distributed particle diameter of aqueous dispersion with the coulter counter N4 made from the department machine of an incorporated company day, mean particle diameter was 350 nm. The following method estimates the bad smell of the obtained aqueous dispersion, the amount of remains monomers, a coloration state, etc., and the result is shown in Table 2.

[0027](1) The bad smell of bad smell judging aqueous dispersion was smelled directly, and was evaluated. O : -- it does not smell at all -- although there is no bad smell of **:monomer, the bad smell of x:monomer which senses the bad smell of catalyst origin remains [0028](2) The amount of remains monomers in each aqueous dispersion before and behind aging was calculated with the amount gas chromatography of remains monomers in each aqueous dispersion.

Gas-chromatography-measurement conditions: 10 ml of Shimazu GC-14B, 150 ** HE temperature-up after G-100 (column) or 50 ** to 6-minute maintenance (part for 5 **/), inlet temperature [of 190 **], and sample 1 g/MIBK350 ppm/THF dilution, injection-rate 1microl.

[0029](3) The glass bottle with a capacity of 140 cc was filled with the aqueous dispersion obtained from the example of coloring viewing composition, and the comparative example, NS gross paper was made into the

background under the bright fluorescent light, and the degree of coloring was evaluated. Evaluation of coloring by viewing is shown below.

O : it is the completely same color tone as the emulsion before an aging reaction.

**: The color of transition metal origin is sensed.

x: Discolor.

[0030]By the same method as the synthetic examples 2–4, the example 1 of comparison composition – the example 1 of 4 composition, an ethylenic unsaturated monomer, a redox catalyst, and the kind and quantity of the salt of the transition metal were changed as shown in Table 1, and aqueous dispersion was obtained, respectively. When asked for the mean particle diameter of the aqueous dispersion obtained like Example 1, all suited the range of 300–800 nm. The bad smell of the obtained aqueous dispersion, the amount of remains monomers, the coloration state, etc. were evaluated like Example 1. The result is shown in Table 2.

[0031]In Examples 1–4, the comparative example 1 – 4 each synthetic example, and the example of comparison composition, to 200 g of solid content of the obtained aqueous dispersion The defoaming agent 1g, While the antiseptic 0.1g is added, it adjusts after 3–minute stirring at 3000–5000 rpm and an ammonia solution adjusts pH to 7.5–8.5 25% by a homomixer, Viscosity was adjusted to 3500–4500 cps (BL type viscosity system, #4 rotor, 60 rpm), 0.7–1.5g of thickeners having added, and stirring similarly by a homomixer, and the binder was obtained. By the synthetic example 1, it mixed so that it might become the solid content ratio 8:2 about aqueous dispersion by aqueous dispersion and the synthetic example 4, and Example 4 added the above-mentioned defoaming agent etc. to solid content 200 weight section of the aqueous dispersion after this mixing. Coating is carried out so that it may become a release paper of marketing of each obtained binder by comma coater with the dry membrane thickness 15 – 20 g/m², After making it pass through the inside of body oven in 90 ** to 30 seconds and removing carrier fluid, the film (20 micrometers of thickness) of polypropylene was stuck by pressure, the adhesive sheet was created, and the waterproof white-blush-mark examination was presented.

[0032](4) Remove a release paper from the adhesive sheet obtained by the waterproof white-blush-mark test above, and create the laminate film which stuck the adhesive face and aluminum vacuum evaporation PET film (50 micrometers in thickness) of the coating polypropylene film by pressure. This laminate film is cut down 100 mm x 25 mm in the shape of a strip of paper, it is immersed in 60 ** warm water for 48 hours, and the condition of a white blush mark is seen. The judgment by viewing of a white blush mark is shown below.

O : it is completely transparent.

**: There is blueness.

x: From half-transparency, a coat is opaque and milks.

Immediately after the judgment of the white blush mark by viewing, a multi-light source spectrum colorimeter (the Suga Test Instruments Co., Ltd. make, MSC-1 type) is used, a colorimetry is carried out with a reflection method, and L* (coloration state of black to white) estimates the white-blush-mark state of a sample. It is in the state which a white blush mark cannot distinguish at all in L*=10.6 with the naked eye, and let this value be a decision criterion.

[0033]

[Table 1]

[0034]

[Table 2]

[0035]

[Effect of the Invention]By using together with the oxidizer and reducing agent which can carry out the redox reaction of the salt of optimum dose of transition metals in the aging reaction of a hyphydrogamy inside-of-the-body polymerization reaction (especially emulsion polymerization), The salt of a transition metal activates the ion of deactivated oxidizer and reducing agent again, and can decrease now the oxidizer and reducing agent which functioned as an accelerator of radical generating and was conventionally needed for the polymerization of the unreacted monomer which remained about to about 1/10. As a result, since the content of the reducing agent in the aqueous dispersion obtained decreased dramatically, the outstanding coat of the water resisting property of a non-heat-hardening system could be offered especially.

[Translation done.]